

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-043826

(43)Date of publication of application : 23.02.1993

(51)Int.Cl.

C09D 5/46

C08G 18/08

C08G 18/10

C09D175/04

(21)Application number : 03-232169

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 19.08.1991

(72)Inventor : OMORI HIDEKI
SHIMADA MOTOO
OISHI HIROSHI

(54) PREPARATION OF POWDERED URETHANE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a powdered urethane resin composition capable of being formed into molded articles and films excellent in alcohol resistance and thermal resistance.

CONSTITUTION: A process for preparing a powdered urethane resin composition comprising suspension-polymerizing the following urethane prepolymer, a chain extender, and a terminator as required, in a nonaromatic nonpolar solvent in the presence of the following urethane resin dispersant and a blocked polyisocyanate such as isophorone diisocyanate blocked with methyl ethyl ketone, and removing the solvent therefrom. The urethane prepolymer is one derived from a polyol and a polyisocyanate and having isocyanate groups at the ends. The urethane resin dispersant is one derived from a polyol such as polycaprolactone diol, a polyisocyanate such as isophorone diisocyanate, and a (hydrogenated) polybutadiene having active hydrogen such as hydrogenated polybutadiene glycol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3028430

[Date of registration]

04.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-43826

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/46	P N A	7211-4 J		
C 0 8 G 18/08	N F Q	8620-4 J		
18/10	N F T	8620-4 J		
C 0 9 D 175/04	P H M	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-232169

(22)出願日 平成3年(1991)8月19日

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 大森 英樹

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 島田 元夫

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 大石 博

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 ウレタン樹脂粉末組成物の製法

(57)【要約】

【目的】 耐アルコール性、耐熱性等に優れた成形物や塗膜とすることができるウレタン樹脂粉末組成物を得ること。

【構成】 非芳香族系非極性溶剤(1)中で、下記ウレタンプレポリマー(2)、鎖伸長剤(3)及び必要により重合停止剤(4)を下記ウレタン樹脂系分散剤(5)およびイソフォロンジイソシアネートメチルエチルケトンブロック化物などのブロックドポリイソシアネート(6)の存在下で懸濁重合したものを脱溶剤することを特徴とするウレタン樹脂粉末組成物の製法。ウレタンプレポリマー

(2): ポリオール(a)およびポリイソシアネート(b)から誘導され末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー。ウレタン樹脂系分散剤(5): ポリカプロラクトンジオールなどのポリオール(a'), イソフォロンジイソシアネートなどのポリイソシアネート(b')および水添ポリブタジエングリコールなどの活性水素を有する(水添)ポリブタジエン(c)から誘導されるウレタン樹脂系分散剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】非芳香族系非極性溶剤(1)中で、下記ウレタンプレポリマー(2)、鎖伸長剤(3)及び必要により重合停止剤(4)を、下記ウレタン樹脂系分散剤(5)およびブロックポリイソシアネート(6)の存在下で懸濁重合したものを脱溶剤することを特徴とするウレタン樹脂粉末組成物の製法。

ウレタンプレポリマー(2)：ポリオール(a)およびポリイソシアネート(b)から誘導され、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー。

ウレタン樹脂系分散剤(5)：ポリオール(a')、ポリイソシアネート(b')および活性水素を有する(水添)ポリブタジエン(c)から誘導されるウレタン樹脂系分散剤。

【請求項2】ブロックポリイソシアネート(6)が、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびこれらのビュレット基もしくはイソシアヌレート基含有変性物からなる群より選ばれるポリイソシアネートの、オキシム化合物およびラクタム類から選ばれるマスキング剤によるブロック化物である請求項1記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、組成物中に残存する反応性成分であるブロックポリイソシアネートにより、耐アルコール性、耐熱性等にすぐれた熱可塑性ウレタン樹脂の成形物や塗膜とすることができるウレタン樹脂粉末組成物の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ウレタン樹脂粉末の製法としては、特開平03-31359号公報に記載の方法、即ちポリオール成分とポリイソシアネート成分を、ウレタン系分散安定剤の存在下非極性溶剤中で反応させ、非極性溶剤を分離して熱可塑性ウレタン樹脂粉末を得る方法などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし従来の方法で得られる熱可塑性ウレタン樹脂粉末からの成型物や塗膜は、耐アルコール性、耐熱性等に限界があり、その用途によっては所望する物性が得られない問題があった。また、従来の方法は、プレポリマーを経由しないワンショット法であるため、反応温度が高く、溶剤の沸騰を抑制するために加圧下で反応させる手間と装置のコストアップを伴う方法であった。本発明は、これらの点を改善したウレタン樹脂粉末組成物の製法を得ることを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するべく鋭意検討した結果、特定のウレタン樹脂系分散剤及びブロックポリイソシアネートを用いる製法を見だし、本発明に到達した。すなわち本発明は、非

芳香族系非極性溶剤(1)中で、下記ウレタンプレポリマー(2)、鎖伸長剤(3)及び必要により重合停止剤(4)を、下記ウレタン樹脂系分散剤(5)およびブロックポリイソシアネート(6)の存在下で懸濁重合したものを脱溶剤することを特徴とするウレタン樹脂粉末組成物の製法である。ウレタンプレポリマー(2)：ポリオール(a)およびポリイソシアネート(b)から誘導され、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー。ウレタン樹脂系分散剤(5)：ポリオール(a')、ポリイソシアネート(b')および活性水素含有ポリブタジエン誘導体(c)から誘導されるウレタン樹脂系分散剤。

【0005】本発明において、非芳香族系非極性溶剤(1)としては、脂肪族および/または脂環式炭化水素系溶剤が挙げられる。この具体例としては、例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、リグロイン、ミネラルスピリット等の脂肪族炭化水素系溶剤；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素系溶剤；ケロシン、石油ナフサなど脂肪族炭化水素が主成分のもの並びにこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは、脂肪族炭化水素系溶剤であり、特に好ましいものは、n-ヘキサンおよびn-ヘプタンである。

【0006】(1)と共に必要により他の溶剤を併用しても良い。他の溶剤としては、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロパノールなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど)、エーテル類(ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、芳香族炭化水素類(トルエン、キシレンなど)、ハロゲン化炭化水素類(クロルベンゼン、トリクレン、パークレンなど)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、アミド類(ジメチルフォルムアミドなど)、スルフォキシド類(ジメチルスルフォキシドなど)、およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。これら他の溶剤を用いる場合は、(1)の重量に対し、通常50%以下である。

【0007】本発明において、ウレタンプレポリマー(2)を構成するポリオール(a)としてはポリエーテルジオールおよびポリエステルジオールが挙げられる。ポリエーテルジオールとしては、①低分子ジオールのアルキレンオキシド付加物、②環状エーテルの開環(共)重合体などが挙げられる。

【0008】①における低分子ジオールとしては、例えば脂肪族低分子ジオール類[エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-, 1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタメチレンジオール、アルキルジアルカノールアミンなど]、環状基を有する低分子ジオール類[例えば特公昭45-1474号記載のもの：1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、m-およびp-キシリレングリコール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(2-ヒ

ドロキシエトキシ)-ジフェニルプロパン(ビスフェノールAのエチレンオキシド2モル付加物)など];ならびにこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0009】また、①におけるアルキレンオキシドとしては、炭素数2~4のアルキレンオキシド[エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-, 2,3-, 1,3-ブチレンオキシドなど]が挙げられる。

【0010】②の開環(共)重合体としては、①の項で例示したアルキレンオキシドおよび/または環状エーテル(テトラヒドロフランなど)を開環重合または開環共重合(ブロックおよび/またはランダム)させて得られるものが挙げられる。

【0011】ポリエーテルジオールの具体例としては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン(ブロックおよび/またはランダム)グリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリオキシブチレン-ポリオキシエチレン(ブロックおよび/またはランダム)グリコール、ポリオキシブチレン-ポリオキシプロピレン(ブロックおよび/またはランダム)グリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、ポリオクタメチレンエーテルグリコールおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0012】ポリエステルジオールとしては、③低分子ジオールおよび/または分子量1000以下のポリエーテルジオールと、ジカルボン酸とを反応させて得られる縮合ポリエステルジオールや、④ラク톤の開環重合により得られるポリラクトンジオールなどが挙げられる。

【0013】③における低分子ジオールとしては①の項で例示したものが挙げられる。

【0014】③における分子量1000以下のポリエーテルジオールとしては、前記ポリエーテルジオールのうち、分子量1000以下のもの、例えばポリオキシエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリオキシプロピレングリコール、トリエチレングリコール;およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0015】また、③におけるジカルボン酸としては脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸など)およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0016】前記縮合ポリエステルジオール③の製法を例示すると下記(イ)、(ロ)の方法が挙げられる。

(イ)低分子ジオールおよび/または分子量1000以下のポリエーテルジオールを、ジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体[例えば無水物(無水マレイン酸、無水フタル酸など)、低級エステル(テレフタル酸ジメチルなど)、ハライドなど]と反応(縮合)させることにより③を得る方法。

(ロ)分子量1000以下のポリエーテルジオールとジカルボン酸無水物と、アルキレンオキシド(例えばエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド)とを反応(縮合)させることにより③を得る方法。

【0017】④におけるラクトンとしては γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。

【0018】ポリラクトンジオール④の製法を例示すると、開始剤(低分子ジオールおよび/または分子量1000以下のポリエーテルジオールおよびポリエステルジオール)にラク톤を付加させることにより④が得られる。

【0019】これらのポリエステルジオールの具体例としては、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリエチレンプロピレンアジペート、ポリエチレンブチレンアジペート、ポリブチレンヘキサメチレンアジペート、ポリジエチレンアジペート、ポリ(ポリテトラメチレンエーテル)アジペート、ポリエチレンアゼレート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンアゼレート、ポリブチレンセバケート、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール;およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0020】以上ポリオール(a)として例示したもののうち好ましいものは、ポリエステルジオールであり、特に好ましいものはポリカプロラクトンジオールおよびポリカーボネートジオールである。ポリオール(a)の数平均分子量は通常500~5000、好ましくは700~4000である。

【0021】ポリオール(a)とともに必要により低分子ジオールを併用することができる。この低分子ジオールとしては①の項で例示した低分子ジオール、およびモノヒドロキシモノカルボン酸のグリコールエステル(例えば特開昭61-190717号公報に記載のもの)が挙げられる。これらの低分子ジオールの分子量は通常62~500である。低分子ジオールを併用する場合の量は、(a)の重量に対し通常10%以下である。

【0022】本発明においてウレタンプレポリマー(2)を構成するポリイソシアネート(b)としては、例えば炭素数(NCO基中の炭素を除く)2~12の脂肪族ポリイソシアネート(b-1)、炭素数4~15(NCO基中の炭素を除く)の脂環式ポリイソシアネート(b-2)、炭素数8~12(NCO基中の炭素を除く)の芳香脂肪族ポリイソシアネート(b-3)、炭素数6~20(NCO基中の炭素を除く)の芳香族ポリイソシアネート(b-4)およびこれらのポリイソシアネートの変性物(b-5)(カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基、ビュレット基および/またはイソシアヌレート基含有変性物など)が挙げられる。

【0023】ポリイソシアネート(b)の具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカ

メチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサジイソシアネート、リンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、ビス(2-イソシアネートエチル)カーボネート、2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエートなどの脂肪族ポリイソシアネート(b-1)；イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレートなどの脂環式ポリイソシアネート(b-2)；キシリレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネートなどの芳香脂肪族ポリイソシアネート(b-3)；トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート(b-4)；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうちで適用後の耐久性の点から好ましいものは脂肪族ジイソシアネートおよび脂環式ジイソシアネートであり、特に好ましいものはイソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネートである。

【0024】本発明において鎖伸長剤(3)としては、例えばジアミン類(エチレンジアミン、プロピレンジアミン、イソホロンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサンなど)、ヒドラジン類、およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものはイソホロンジアミンおよび4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンである。

【0025】本発明において必要により使用される重合停止剤(4)としては、1価アミン(メチルアミン、ジメチルアミン、ジブチルアミン、シクロヘキシルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなど)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、1個以上の水酸基を持つ1価アミン(モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなど)であり、特に好ましいものはジエタノールアミンである。

【0026】本発明においてウレタン樹脂系分散剤(5)を構成するポリオール(a')としては、(a)の項で例示したものをを使用することができる。(a)と(a')は同一でも異なってもよいが同一のものの方が望ましい。(a')のうち好ましいものおよび数平均分子量は(a)の項と同様である。ポリオール(a')とともに必要により併用できる低分子ジオールも(a)の項と同様である。

【0027】ウレタン樹脂系分散剤(5)を構成する(b')としては、(b)の項で例示したものをを使用することができる。(b)と(b')は同一でも異なってもよいが同一のものの方が望ましい。(b')のうち好ましいものは、(b)の項と同様である。

【0028】ウレタン樹脂系分散剤(5)を構成する活性水素を有する(水添)ポリブタジエン(c)としては、例えば⑤末端水酸基またはカルボキシル基を有する1,2および/または1,4ポリブタジエン⑥末端水酸基またはカルボキシル基を有する水素添加した1,2および/または1,4ポリブタジエンおよび⑦これらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは⑥である。(c)の分子量は(5)の分散効果の点から2000以上であることが好ましい。(c)の活性水素の数は好ましくは1.5~2.5である。

【0029】(a')、(b')および(c)と共に、必要により鎖伸長剤を用いても良い。この鎖伸長剤としては、低分子ジオール(⑧の項で例示したもの)、および鎖伸長剤(3)として前記に例示したものが挙げられる。

【0030】該ウレタン樹脂系分散剤(5)は、末端の官能基としてイソシアネート基または活性水素を有していてもよい。

【0031】本発明において、ブロックポリイソシアネート(6)は、ポリイソシアネートのマスキング剤によるブロック化物である。このポリイソシアネートとしては(b)の項で例示したポリイソシアネート(b-1)~(b-4)および(b-5)のうちビュレット基またはイソシアヌレート基含有変性物があげられる。これらのうち好ましいものは脂肪族ジイソシアネート(b-1)、脂環式ジイソシアネート(b-2)、キシリレンジイソシアネートおよびこれらの上記変性物であり、特に好ましいのは、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート及びこれらの変性物である。

【0032】これらのポリイソシアネートの官能基数は好ましくは2~3官能である。

【0033】マスキング剤としては、特公昭42-12405号公報記載のものが使用できる。これらのうち好ましいものはオキシム化合物及びラクタム類であり、特に好ましいものはメチルエチルケトンオキシムおよびε-カプロラクタムである。

【0034】該ウレタンプレポリマー(2)の製造法を例示すると各反応成分の比率を下記のように調整し、ウレタン化反応をさせることにより(2)が得られる。この方法において必要に応じて溶剤を使用してもよい。(2)を製造する際の各反応成分の比率は、反応成分中のNCO当量と活性水素当量との比が、1.1~10:1、好ましくは1.5~2.5:1となるように調整すればよい。

【0035】該ウレタン樹脂系分散剤(5)の製法を例示すると、(a')、(b')、および(c)を反応させて末端にイソシアネート基または活性水素のプレポリマーをつくる方法；このプレポリマーを更に鎖伸長剤(d)またはポリイソシアネート(b')で伸長する方法；(a')、(b')、(c)および前記に例示した鎖伸長剤の4成分を一段で反応させ、鎖伸長させたプレポリマーをつくる方

法などが挙げられる。また、各製法において必要に応じて溶剤を使用することも任意である。

【0036】上記(2)、(5)の各製造法において、溶剤を用いる場合の溶剤としては、前記のアルコール類、ケトン類、エーテル類、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、アミド類、スルフォキシド類、およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0037】(5)を製造する際のポリオール(a')と活性水素を有する(水添)ポリブタジエン(c)の割合は、重量比で通常、5~100:100好ましくは5~50:100である。また、反応成分中のNCO当量と活性水素当量との比は、0.7~10:1、好ましくは0.8~2.5:1となるように調整すればよい。

【0038】本発明における該ウレタンプレポリマー(2)およびウレタン樹脂系分散剤(5)の製造の際の反応温度は、当該業界においてウレタン化を行う際に通常採用される温度と同じでよく、溶剤を使用する場合は通常20℃~100℃であり、溶剤を使用しない場合は通常、20℃~220℃、好ましくは100℃~200℃である。反応を促進させるため、通常のウレタン化反応において使用されるアミン系触媒(トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミンなど)、錫系触媒(トリメチルチンラウレート、ジブチルチンラウレート、ジブチルチンマレートなど)を使用してもよい。

【0039】さらに必要があれば、重合停止剤、例えば1価アルコール(メタノール、ブタノール、シクロヘキサノールなど)、1価アミン(メチルアミン、ジメチルアミン、ジブチルアミン、シクロヘキシルアミンなど)などを使用することもできる。

【0040】(2)、(5)の製造の際の反応装置は通常、当該業界において採用されているものを使用することができる。

【0041】本発明において(2)と(5)の比率は固形分当りの重量比で通常100:0.5~20好ましくは100:1~10である。

【0042】また(2)、(3)、(4)および(5)の比率は、各反応成分中のNCO当量と活性水素当量との比が0.7~1.5:1、好ましくは0.8~1.2:1となるように調整すればよい。

【0043】本発明において(2)と(6)の比率は固形分当りの重量比で通常100:0.5~20好ましくは100:1~15である。

【0044】本発明において、(2)と(5)の固形分の和と溶剤総量との比率は、重量に基づいて通常、0.05~1:1好ましくは0.1~0.8:1である。

【0045】本発明の方法では、まず(1)中で(2)、(3)および必要により(4)を(5)および(6)の存在下懸濁重合する。

【0046】懸濁重合の際の反応温度は、当該業界におい

て通常採用されている温度でよく、通常、溶剤の沸点以下であればよい。

【0047】次いで反応物より脱溶剤することにより該ウレタン樹脂粉末組成物を得ることができる。

【0048】脱溶剤の方法としては、当該業界において採用されている方法を用いることができ、例えばデカンテーションを行った後、減圧下昇温することにより乾燥することができる。

【0049】本発明のウレタン樹脂粉末組成物の粒径は通常0.5~2000μmであり、使用用途に応じて(1)、(2)、(5)の割合を変えることにより所望の粒径に調整することができる。

【0050】本発明のウレタン樹脂粉末組成物は必要により他の配合剤を加えることができる。例えば、着色のための顔料または染料、有機改質剤(PP樹脂、AS樹脂など)、無機ブロッキング防止剤(シリカ微粉末、タルク、炭酸カルシウムなど)などが使用できる。他の配合剤を併用できる量は本発明のウレタン樹脂粉末に対して、通常0~50重量%である。

【0051】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。実施例中の部は重量部である。

【0052】製造例1

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコにヒドロキシル価:112のポリカプロラクトンジオール、69.3部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてイソホロンジイソシアネートを30.7部フラスコに追加投入し、110℃で10時間反応を行いプレポリマー(2-1)を得た。プレポリマー(2-1)の遊離イソシアネート含量は5.8%であった。

【0053】製造例2

以下の材料を混合し、鎖伸長剤、重合停止剤混合溶液(A-1)を得た。

4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン	11.4部
ジエタノールアミン	1.3部
トルエン	87.3部

【0054】製造例3

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコにヒドロキシル価:112のポリカプロラクトンジオール、27部およびヒドロキシル価:28の水添ポリブタジエングリコール(日本曹達製、NISSO-PB GI-3000)、215部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてイソホロンジイソシアネートを36部フラスコに追加投入し、110℃で10時間反応を行いプレポリマーを得た。プレポリマーの遊離イソシアネート含量は2.4%であった。続いてトルエン、300部とn-ヘプタン、400部を投入攪拌後、1,4-ブタンジオール、22部とジブチルチンラウレート、0.02部を追加投入して90℃にて5時間反応を行ない、ウレタン樹脂系分散剤溶液(5-1)を得

た。

【0055】製造例4

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに以下の材料を秤取し、常温で混合してプレポリマー懸濁溶液(X-1)を得た。

プレポリマー(2-1)	24.5部
分散剤溶液(5-1)	1.8部
ブロックポリイソシアネート(6-1)	3.6部
n-ヘプタン	73.7部
(6-1)三洋化成工業製、ケミックスKA-735A	

【0056】製造例5

製造例4と同様に以下の材料を混合し、プレポリマー懸濁溶液(X-2)を得た。

プレポリマー(2-1)	24.5部
分散剤溶液(5-1)	1.8部
n-ヘプタン	73.7部

【0057】実施例1

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコにプレポリマー懸濁溶液(X-1)を400部投入し、続いて鎖伸長剤、重合停止剤混合溶液(A-1)を100部を投入攪拌後、3時間60℃で反応を行い、ウレタン樹脂粒子分散液(Z-1)を得た。その後(Z-1)をデカンテーションにて大部分の溶剤を除いた後、ブラネタリーミキサー内に投入し、80℃に昇温した後20mmHgの減圧下で2時間攪拌し溶剤をほぼ完全に除きウレタン樹脂粉末組成物(P-1)を得た。

【0058】比較例1

実施例1のプレポリマー懸濁溶液(X-1)をプレポリマー懸濁溶液(X-2)に代えた以外は実施例1と同様にして、

ウレタン樹脂粉末組成物		P-1		P'-1	
加熱処理		処理前	処理後	処理前	処理後
100%モジュラス (Kg/cm ²)		53	50(94)	54	40(74)
引張強度 (Kg/cm ²)		281	272(97)	280	206(74)
伸び (%)		580	567(98)	591	442(75)

【0063】(注1)()内の数値は物性保持率

(注2)物性測定法: JIS K6301

【0064】

【発明の効果】(1)本発明の方法で得られるウレタン樹脂粉末組成物は組成物中に反応性成分であるブロックドポリイソシアネートが残存するため、この組成物を用い

ウレタン樹脂粉末組成物(P'-1)を得た。

【0059】物性測定例1

ウレタン樹脂粉末組成物(P-1)、および(P'-1)を、220℃の鉄板上に1分保持し、膜厚300ミクロンのフィルムを作成し、5×5cmの試験片を作成した。試験片をエタノール、及びトルエン中に1分間浸した後、表面状態を観察した。その結果を表1に示す。尚、評価結果は3段階で表示し、変化の無いものを○、わずかに変化したものを△、変化したものを×とした。

【0060】

【表1】

ウレタン樹脂粉末	P-1	P'-1
エタノール	○	×
トルエン	○	△

【0061】物性測定例2

ウレタン樹脂粉末組成物(P-1)、および(P'-1)を、220℃の鉄板上に1分保持し、膜厚300ミクロンの各フィルムを作成し、更に5×5cmの試験片を作成して各物性を測定し、次いで各試験片を120度のギヤオープン中に400時間放置することにより加熱処理した後の物性を測定した。加熱処理前後の各物性測定結果を表2に示す。

【0062】

【表2】

て耐アルコール性、耐熱性等にすぐれた成形物や塗膜となることが出来る。従ってこの組成物は粉体塗料用ビヒクル、スラッシュ成形用原料、粉体接着剤などの用途に有用である。

(2)本発明の方法はプレポリマー法であるため、常温、常圧で反応させることが出来、簡便である。